

(11)Publication number:

10-120983

(43) Date of publication of application: 12.05.1998

(51)Int.CI.

C09J 4/06 C09J115/00

H01L 21/52

(21)Application number: 08-277723

(71)Applicant: HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

21.10.1996

(72)Inventor: TAKETAZU JUN

HAYASHI HIROKI TAKEDA SHINJI YUSA MASAMI

(54) ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solventless-type adhesive composition causing no reflow crack on semiconductor package.

SOLUTION: This adhesive composition comprises a total of 100 pts.wt. of an organic adhesive material composed of (a) 30-80 pts.wt. of a compound having polymerizable ethylenic carbon-carbon double bond, (b) 5-40 pts.wt. of a reactive elastomer and (c) 5-30 pts.wt. of a reactive compound capable of forming a resin by thermosetting, and 10-1,000 pts.wt. of a filler.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office



(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120983

(43)公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.6

識別記号

CO9J 4/06

(19)日本国特許庁 (JP)

115/00

H01L 21/52

FΙ

C 0 9 J 4/06

115/00

H01L 21/52

E

審査請求 未請求 請求項の数4 〇L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平8-277723

(22)出願日

平成8年(1996)10月21日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 竹田津 潤

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式

会社筑波開発研究所内

(72)発明者 林 宏樹

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式

会社筑波開発研究所内

(72)発明者 武田 信司

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式

会社筑波開発研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物

(57)【要約】

【課題】半導体バッケージにリフロークラックを発生さ せない無溶剤型の接着剤組成物を提供する。

【解決手段】次の(a)、(b)及び(c)を含む有機 接着材料の合計量を100(重量部)とするとき、

- (a) 重合可能なエチレン性炭素 炭素二重結合を有す る化合物:30~80重量部、
- (b) 反応性エラストマ:5~40重量部、及び
- (c)熱で硬化して樹脂を生成しうる反応性化合物:5 ~30重量部、

を含む有機接着材料を含んでなる接着剤組成物。また、 上記有機接着材料100重量部に対し、充填剤10~1 000重量部を含んでなる接着剤組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】次の(a)、(b)及び(c)を含む有機 接着材料の合計量を100(重量部)とするとき、

- (a) 重合可能なエチレン性炭素 炭素二重結合を有す る化合物:30~80重量部.
- (b) 反応性エラストマ:5~60重量部、及び
- (c)熱で硬化して樹脂を生成しうる反応性化合物:5 ~30重量部。

を含む有機接着材料を含んでなる接着剤組成物。

【請求項2】(a)、(b)及び(c)を含む有機接着 10 材料100重量部に対し、更に充填削10~1000重 量部を含んでなる、請求項1の接着剤組成物。

【請求項3】充填剤が銀粉である、請求項2の接着剤組 成物。

【請求項4】熱で硬化しうる反応性化合物が、シアナー ト基をもつ化合物、トリアリルイソシアヌレート及びト リアリルシアヌレートから選ばれる1種又は2種以上の 化合物である、請求項1~請求項3のいずれかの接着剤 組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、接着剤組成物に関 し、更に詳しくは、半導体素子のボンディング用として 好適に使用される、無溶剤型の信頼性の高い接着剤組成 物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】半導体装置を製造する際、半導体素子と リードフレーム(支持部材)とを接着させる従来の接合 方法の一つは、金ーシリコン共晶体等の無機材料を接着 剤として用いる方法である。しかし、この方法はコスト が高く、350~400℃の高い熱処理が必要であり、 また、用いる接着剤の硬さに基づく熱応力で半導体チッ プの破壊が起こる問題があるので、現在ではほとんど使 われていない。最近の主流の接合方法は、エポキシ系樹 脂、ボリイミド系樹脂等の樹脂に銀粉等の充填剤を分散 させてペースト状(例えば、銀ペースト)として、これ を接着剤として用いる方法である。この方法では、ディ スペンサーやスタンピングマシン等を用いて、ペースト 状接着剤をリードフレームのダイパッドに塗布した後、 半導体素子をダイボンディングし、加熱硬化させて接着 させて半導体装置とする。この半導体装置は、更に、封 止材によって外部が封止されて半導体パッケージとされ た後、配線基板上に半田付けされて実装される。実装 は、高密度及び高効率が要求されるので、半田実装は半 導体装置のリードフレームを基板に直接半田付けする面 付け実装法が主である。半田実装では、基板全体を赤外 線等で加熱するリフローソルダリングが用いられてい る。

[0003]

フローソルダリングでは、半導体パッケージは200℃ 以上の髙温に加熱される。そのため、半導体パッケージ の内部、特に接着剤層中または封止材中に含まれている 水分が急激に気化してダイバッドと封止材の間に回り込 み、半導体パッケージにクラック(リフロークラック) が生じ、半導体装置の信頼性を低下させる問題がある。 本発明の目的は、前記の従来技術の問題を解決し、リフ ロークラックを発生させない接着剤組成物、特にダイボ ンディング用の接着剤組成物を提供することである。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)~ (4)の接着剤組成物を提供する。

- (1)次の(a)、(b)及び(c)を含む有機接着材 料の合計量を100(重量部)とするとき、(a)重合 可能なエチレン性炭素 - 炭素二重結合を有する化合物: 30~80重量部、(b) 反応性エラストマ:5~60 重量部、及び(c)熱で硬化して樹脂を生成しうる反応 性化合物:5~30重量部、を含む有機接着材料を含ん でなる接着剤組成物。
- (2) (a) 重合可能なエチレン性炭素 炭素二重結合 20 を有する化合物:30~80重量部、(b) 反応性エラ ストマ:5~60重量部、及び(c)熱で硬化して樹脂 を生成しうる反応性化合物:5~30重量部、を含む有 機接着材料100重量部に対し、更に充填剤10~10 00重量部を含んでなる、上記(1)の接着剤組成物。 【0005】(3)充填剤が銀粉である、上記(2)の 接着剤組成物。
 - (4)熱で硬化しうる反応性化合物が、シアナート基を もつ化合物、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリ ルシアヌレートから選ばれる1種又は2種以上の化合物 である、上記(1)~(3)のいずれかの接着剤組成

【0006】本発明で使用される、(a)重合可能なエ チレン性炭素 - 炭素二重結合を有する化合物、(b)反 応性エラストマ、及び(c)熱で硬化して樹脂を生成し うる反応性化合物の、各々の量は、前記(a)、(b) 及び(c)を含む有機接着材料の合計量を100(重量 部)とするとき、(a)は30~80重量部、(b)は 5~60重量部、(c)は5~30重量部であり、更に 好ましくは、(a)は40~70重量部、(b)は20 ~40重量部、(c)は5~20重量部、である。

- (a)の量が30重量部未満又は80重量部を超え、
- (b)の量が5重量部未満又は60重量部を超え、ある いは、(c)の量が5重量部未満又は30重量部を超え ると、半田リフロー時にクラックが発生しやすくなり、 信頼性の低下を招く。

[0007]

【発明の実施の形態】本発明に使用される重合可能なエ チレン性炭素-炭素二重結合を有する化合物(a)とし 【発明が解決しようとする課題】赤外線等で加熱するリ 50 ては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル ₹.

酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸イソ ブチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸テトラヒド ロフルフリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル 酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル 酸トリデシル、アクリル酸フェノキシエチルアクリル酸 アリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸ブトキシエチ ル、アクリル酸ブチルアミノエチル、アクリル酸カプロ ラクトン、アクリル酸クロロヒドロキシプロピル、アク リル酸シアノエチル、アクリル酸シクロヘキシル、アク リル酸ジシクロペンタニル、アクリル酸ジシクロペンテ 10 ニル、アクリル酸ジシクロペンテニロキシエチル、アク リル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸エチルカルビ トール、アクリル酸グリシジル、アクリル酸グリセロー ル、アクリル酸ヘプタデカフルオロデシル、アクリル酸 イソボニル、アクリル酸モルホリン、アクリル酸ノニル フェノキシポリエチレングリコール、アクリル酸ノニル フェノキシボリプロピレングリコール、アクリル酸フェ ノキシヒドロキシエチル、アクリル酸フェノキシヒドロ キシプロピル、アクリル酸トリフルオロエチルなどのア クリル酸系モノマー、

【0008】メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチ ル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタ クリル酸イソブチル、メタクリル酸ターシャリブチル、 メタクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、 メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタ クリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタク リル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタク リル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジエチルアミノ エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロ キシプロピル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、 メタクリル酸エチレングリコール、メタクリル酸トリエ チレングリコール、メタクリル酸テトラエチレングリコ ールメタクリル酸アリル、メタクリル酸プトキシエチ ル、メタクリル酸ブチルアミノエチル、メタクリル酸力 プロラクトン、メタクリル酸クロロヒドロキシプロピ ル、メタクリル酸シアノエチル、メタクリル酸ジシクロ ペンタニル、メタクリル酸ジシクロペンテニル、メタク リル酸ジシクロペンテニロキシエチル、メタクリル酸ジ エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルカルビトー ル、メタクリル酸グリセロール、メタクリル酸ヘプタデ カフルオロデシル、メタクリル酸イソボニル、メタクリ ル酸モルホリン、メタクリル酸ノニルフェノキシポリエ チレングリコール、メタクリル酸ノニルフェノキシポリ プロピレングリコール、メタクリル酸フェノキシヒドロ キシエチル、メタクリル酸フェノキシヒドロキシプロピ ル、メタクリル酸トリフルオロエチル、などのメタクリ ル酸系モノマー、

【0009】スチレン、ビニルトルエン、ビニルビリジ 系樹脂)などがある。これらのうち、シアナート基を有 ン、ビニルアセテート、ビニルカプロラクタム、ビニル する化合物、トリアリルイソシアヌレート又はトリアリ ピロリドンなどのビニル系モノマーなどがあり、これら 50 ルシアヌレートが好ましく用いられる。また、これらは

2種類以上を混合して用いてもよい。

【0010】また、このときラジカル開始剤として、メ チルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルバ ーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチ ルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルパーオキ サイド、プロピオニルパーオキサイド、イソブチリルパ ーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、トリメチ ルヘキサノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサ イド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキ サイド、クロロベンゾイルパーオキサイド、ジクロロベ ンゾイルバーオキサイド、アセチルシクロヘキシルバー オキサイド、ブチルヒドロパーオキサイド、キュメンヒ ドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパ ーオキサイド、メンタンヒドロパーオキサイド、ジメチ ルヘキサンジヒドロパーオキサイド、ブチルクミルパー オキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジメチルジブチ ルパーオキシヘキサン、ジメチルジブチルパーオキシヘ キシン、ビスプチルパーオキシトリメチルシクロヘキサ ン、ビスー t - ブチルパーオキシブタン、ブチルパーオ 20 キシアセテート、ブチルパーオキシイソブチレート、ブ チルパーオキシオクトエート、ジブチルパーオキシフタ レート、ジブチルパーオキシイソフタレート、ジエチル ヘキシルバーオキシジカーボネート、ジイソプロピルバ ーオキシジカーボネートなどの有機過酸化物やアゾイソ ブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなど のアゾ化合物を使用してもよい。

【0011】本発明に使用される反応性エラストマ

(b)としては、アクリロニトリルとブタジエンとの共重合体で末端がエポキシ基、ビニル基、カルボキシル基又はアミノ基をもつ共重合体、又はブタジエン重合体で末端がエポキシ基、ビニル基、カルボキシル基又はアミノ基をもつ重合体等がある。本発明で使用される熱で硬化して樹脂を生成しうる反応性化合物(c)としてシアナート基を有する化合物を用いた場合には、反応性エラストマ(b)としてはアクリロニトリルとブタジエンとの共重合体で末端がエポキシ基又はビニル基を有するものが好ましく用いられる。また、反応性エラストマは2種類以上を混合して用いてもよい。

【0012】本発明に使用される熱で硬化して樹脂を生成しうる反応性化合物(c)としては、熱により橋かけ反応を起こす反応性化合物が用いられる。このような化合物としては、シアナート基を有する化合物、トリアリルシアヌレート、シアリルフタレート、トリアクリルホルマール、ビスマレイミド系樹脂)、メラミン系樹脂)、エポキシ基を有する化合物(ピスマレイミド系樹脂)、メラミン系樹脂)、フェノールーホルマリン(フェノール系樹脂)などがある。これらのうち、シアナート基を有する化合物、トリアリルイソシアヌレートではトリアリルシアヌレートが好きしく用いられる。また、これらは

2種類以上を用いてもよい。なお、上記反応性化合物 (c)は、モノマの状態、一部ポリマ化が進んだ状態、 又はその混合物などがありうるが、いずれであってもよ

【0013】ここで、シアナート基を有する化合物とし ては、例えば、1,3-ビス(4-シアナートフェニル -1-(1-メチルエチリデン))ベンゼン、1、1' - ビス(4-シアナートフェニル)エタン、ビス(4-シアナート-3,5-ジメチルフェニル)メタン、シア クト、シアネーテッド ノボラック、ビス(4-シアナ ートフェニル) チオエーテル、ビス(4-シアナートフ ェニル) エーテル、レゾルシノール ジシアナート、 1, 1, 1-トリス(4-シアナートフェニル)エタ ン、2-フェニル-2-(4-シアナートフェニル) イ ソプロヒリデンなどがある。

【0014】また、ビスマレイミド基を有する化合物と しては、例えば、4,4'-ビスマレイミドジフェニル メタン、4,4'ービスマレイミドジフェニルエーテ ル、 $2, 2 - \forall \lambda (4 - (4 - \tau) + \tau)$ フェニル〕プロパン、ビス〔4-(4-マレイミドフェ ノキシ)フェニル]エーテル等がある。

【0015】硬化のために、硬化剤、硬化促進剤などの 触媒を適宜、使用することができる。例えば、シアナー ト基を有する化合物を使用する場合には、コバルト、亜 鉛、銅などの金属塩や金属錯体を触媒とし、アルキルフ ェノール、ビスフェノール化合物、フェノールノボラッ クなどのフェノール化合物を助触媒として使用すること ができる。また、エポキシ基を有する化合物(エポキシ **系樹脂)を使用する場合には、フェノールノボラック樹** 脂、ジアミン、酸無水物、ジシアンジアミド、イミダゾ ールなどの硬化剤、第3級アミン、イミダゾールなどの 硬化促進剤を使用することができる。

【0016】本発明の接着剤組成物をダイボンディング 用接着剤組成物として用いる場合には、チキソ性を発揮 させるために、銀粉、シリカ粉、アルミナ粉、石英粉、 カーボンブラック、マグネシア、炭化ケイ素、ステンレ ス、窒化ホウ素等の粒子状の無機充填剤(フィラー)、 MBS(メチルメタクリレート-ブタジェン-ストレ * *ン〉樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等の粒子状の有 機充填剤が加えられる。充填剤の形状、粒径等は、フレ ーク状、球形、不定形、樹枝状等の種々のものが使用き る。充填剤は、有機接着材料100重量部に対して10 ~1000重量部、好ましくは100~400重量部の 範囲で使用する。

【0017】本発明の接着剤組成物には、接着力を向上 させるためにシランカップリング剤やチタンカップリン グ剤など、あるいは塗れ性を向上させるためにアニオン ネーテッド フェノール-ジシクロペンタジエン アダ 10 系やフッ素系界面活性剤などのほか、シリコーン油等の 消泡剤などを添加することもできる。

> 【0018】本発明の接着剤組成物の製造は、前記 (a)、(b)、(c)及びその他必要な成分を混合す るととにより、あるいは、前記(a)、(b)、(c) 及びその他必要な成分のうちの2以上の成分を混合し、 温度50~150℃で10分~10時間、予備反応させ た後に残りの成分と混合することにより、あるいはま た、前記(a)、(b)、(c)及びその他必要な成分 を混合したのち、前記の条件で予備反応させる等により 20 行うことができる。充填剤含有の接着剤組成物を製造す る場合、混合手段としては三本ロール、プラネタリミキ サ、らいかい機、ボールミルなどの混合装置が使用でき

> 【0019】本発明の接着剤組成物は溶剤が用いられて おらず、いわゆる、無溶剤型接着剤で、充填剤含有の接 着剤組成物は、特にリードフレームなどの支持部材に半 導体素子を接着させる場合の半導体用接着剤として好適 である。本発明の接着剤組成物を用いた半導体装置は、 以下のようにして製造することができる。すなわち、本 30 発明の充填剤含有接着剤組成物をリードフレーム等の支 持部材に、注射筒を用いたディスペンス法、スタンピン グ法、スクリーン印刷法などにより塗布し、これに半導 体素子を置き、その後、乾燥機、ヒートブロックなどの 加熱装置を用いて加熱硬化させて半導体素子を支持部材 に接合し、その後ワイヤーボンディング工程、封止材に よる封止工程を経て半導体パッケージとされる。

[0020]

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

アクリル酸ノニルフェノキシポリプロピレングリコール: 30g 25gスチレン: エポキシ末端ポリブタジエンーアクリロニトリル共重合体: 25g

1, 3-ビス(4-シアナートフェニル-1-(1-

メチルエチリデン))ベンゼン: 10g パーブチル2: 1.6g ナフテン酸コバルト: 0.2gノニルフェノール: 1.8g

210g

銀粉:

をらいかい機により混合し、接着剤を得た。 ※ ※【0021】実施例2

スチレン:

15g

```
エポキシ末端ポリブタジエンーアクリロニトリル共重合体:
                                             15 g
            1,3-ビス(4-シアナートフェニル-1-(1-
             メチルエチリデン))ベンゼン:
                                              3 g
を、ガラス反応容器中で撹拌しながら、100℃で3時
                             *し、これに、
間、反応(予備反応)させた後、これをらいかい機に移*
            1,3-ビス(4-シアナートフェニル-1-(1-
            メチルエチリデン))ベンゼン:
                                              7 g
           アクリル酸ノニルフェノキシボリプロピレングリコール:
                                             20g
           パーブチル2:
                                              1.6 g
           ナフテン酸コバルト:
                                              0.2 g
            ノニルフェノール:
                                              1.8 g
           銀粉:
                                            210g
を加えて混合し、接着剤を得た。
                           ※ ※【0022】実施例3
           アクリル酸ノニルフェノキシポリプロピレングリコール:
                                             32g
           スチレン:
                                             15g
           エポキシ末端ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体:
                                             15g
           1.3-ビス(4-シアナートフェニル-1-(1-
            メチルエチリデン))ベンゼン:
                                             10g
           パープチル2:
                                              1.6 g
           ナフテン酸コバルト:
                                              0.2g
           ノニルフェノール:
                                              1.8 g
           銀粉:
                                            210g
をらいかい機により混合し、接着剤を得た。
                           ☆ ☆【0023】実施例4
           アクリル酸ノニルフェノキシポリプロピレングリコール:
                                            30g
           スチレン:
                                            25g
           エポキシ末端ポリブタジエンーアクリロニトリル共重合体:
                                            25 g
           1, 3-ビス(4-シアナートフェニル-1-(1-
            メチルエチリデン))ベンゼン:
                                            10 g
           パープチルス:
                                             1.6g
           ナフテン酸コバルト:
                                             1 g
           ノニルフェノール:
                                             9 g
           銀粉:
                                           210g
をらいかい機により混合し、接着剤を得た。
                           ☆ ☆【0024】実施例5
           アクリル酸ステアリル
                                           30g
           スチレン
                                           25g
           エポキシ末端ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体
                                           25g
           1, 3-ビス(4-シアナートフェニル-1-(1-
            メチルエチリデン))ベンゼン:
                                            10g
           パープチル2:
                                            1.6 g
           ナフテン酸コバルト:
                                            0.2g
           ノニルフェノール:
                                            1.8 g
           銀粉:
                                         210g
                           ◇ ◇ 【0025】実施例6
をらいかい機により混合し、接着剤を得た。
           アクリル酸ノニルフェノキシポリプロピレングリコール:
                                            15 g
           トリアリルイソシアヌレート:
                                            15 g
           スチレン:
                                            25g
           エポキシ末端ポリプタジエン-アクリロニトリル共重合体:
                                            25 g
           1, 3-ビス(4-シアナートフェニル-1-(1-
            メチルエチリデン))ベンゼン:
                                            10g
           パープチル2:
                                             1.6g
```

寺開平10-120983

ナフテン酸コバルト: ノニルフェノール:

10 0.2g1.8g

銀粉:

2 1 0 g

をらいかい機により混合し、接着剤を得た。

* *【0026】比較例

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂:

30g

フェノールノボラック:

10g

2-フェニルー4-メチルイミダゾール:

0.2g

銀粉:

100g

酢酸ブチルセロソルブ:

10g

をらいかい機により混合し、接着剤を得た。

【0027】半田リフロークラック評価試験

実施例1~6及び比較例1で得られた接着剤を用いて以 下に示すような半田リフロークラック試験を行った。評 価試験方法:銅リードフレームとシリコンチップを上記 接着剤を用いて150℃1時間加熱して接着した。その 後封止材により封止し、半田リフロー試験用パッケージ を組み立てた。そのパッケージを温度85℃、湿度85 %に設定された恒温恒湿機中で24時間及び48時間吸 湿させた。その後、240℃、90秒の1Rリフロー条※

10※件で試験を行い、クラックの発生数を観察した。試験の 結果、実施例1~6の接着剤を使用したパッケージはク ラックの発生が見られなかったが、比較例の接着剤を使 用したサンブルは全数にクラックが発生していた。

[0028]

【発明の効果】本発明の接着剤組成物は、溶剤が用いら れていない無溶剤型である、本発明の接着剤組成物を用 いれば、半導体パッケージにクラック(リフロークラッ ク)が発生せず、半導体装置の信頼性を向上させる。

フロントページの続き

(72)発明者 湯佐 正己

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社筑波開発研究所内